

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-086745

(43)Date of publication of application : 31.03.1995

(51)Int.Cl.

H05K 3/46

C04B 35/18

H05K 1/03

(21)Application number : 05-229988

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 16.09.1993

(72)Inventor : NISHIMURA HIROHARU

TOKUNAGA HIROMI

HASEGAWA KENICHI

WATANABE KOICHI

## (54) CERAMIC COMPOSITION FOR MULTILAYER INTERCONNECTION BOARD

## (57)Abstract:

PURPOSE: To reduce the firing temperature of a ceramic composition to make it possible to use a conductive metal paste as an internal electrode by a method wherein the addition amount of  $Al_2O_3$ , which is used as one of the component composition of glass frit, is lessened and the glass frit and titanate, which has a high reactivity to the glass frit, are used for the ceramic composition.

CONSTITUTION: 60 to 95wt.% of glass frit, which is constituted of a component composition of 40 to 50wt.% of  $Al_2O_3$ , 25 to 30wt.% of  $SiO_2$ , 7 to 9wt.% of  $PbO$ , 5 to 15wt.% of  $TiO_2$ , 4.4 to 5.3wt.% of the mixture of  $CaO$  and  $MgO$ , 2.5 to 3.0wt.% of  $B_2O_3$  and 2.2 to 3.0wt.% of  $ZrO_2$ , and 5 to 40wt.% of titanate are made to contain in the title ceramic composition. At this time, it is desirable that the titanate consists of  $SrTiO_3$  and/or  $CaTiO_3$ . Thereby, the ceramic composition can be fired at a very low temperature, that is, a low temperature of 750 to 950°C, a paste, such as Au, Ag, Ag-Pd and Cu pastes, can be used as an internal electrode and moreover, the characteristics of a good ceramic board to be formed with electronic circuits in a multilayer can be satisfied.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] A component presentation by weight % aluminum 2O3 40-50, and SiO2 25-30, and PbO -- 7-9, and TiO2 the mixture of 5-15, and CaO and MgO -- 4.4-5.3, and B-2 O3 2.5-3.0, and ZrO2 With 2.2-3.0, and glass frit [ which is come out of and constituted ] 60 - 95wt % The ceramic constituent for multilayer-interconnection substrates characterized by having titanate 5 - 40wt%.

[Claim 2] said titanate -- SrTiO3 And/or, CaTiO3 from -- ceramic constituent for multilayer-interconnection substrates according to claim 1 characterized by becoming.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-86745

(43)公開日 平成7年(1995)3月31日

(51)IntCl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 K 3/46		H 6921-4E		
		T 6921-4E		
C 0 4 B 35/18				
H 0 5 K 1/03		B 7011-4E		
			C 0 4 B 35/ 18	Z
			審査請求 未請求 請求項の数2	O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平5-22988

(22)出願日 平成5年(1993)9月16日

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 西村 弘治

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 徳永 裕美

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 長谷川 健一

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74)代理人 弁理士 小鍛冶 明 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 多層配線基板用セラミック組成物

(57)【要約】

【目的】 本発明は750～950℃の極めて低い温度で焼成でき、Au、Ag、Ag-Pd、Cu等のペーストを内部電極として使用することが可能で、しかも体積固有抵抗率、誘電率、誘電正接、絶縁破壊強度、曲げ強度等多層配線用の基板としての諸特性を十分に充たし、更にTCCが±0ppm/℃～±100ppm/℃と調整可能な多層配線基板用セラミック組成物を提供することを目的とする。

【構成】 本発明の多層配線基板用セラミック組成物は、成分組成がwt%で、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が40～50、SiO<sub>2</sub>が25～30、PbOが7～9、TiO<sub>2</sub>が5～15、CaOとMgOの混合物が4.4～5.3、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が2.5～3.0、ZrO<sub>2</sub>が2.2～3.0、で構成されるガラスフリット60～95wt%と、チタン酸塩5～40wt%と、を有する構成からなる。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】成分組成が重量%で、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  が40～50、 $\text{SiO}_2$  が25～30、 $\text{PbO}$ が7～9、 $\text{TiO}_2$  が5～15、 $\text{CaO}$ と $\text{MgO}$ の混合物が4.4～5.3、 $\text{B}_2\text{O}_3$  が2.5～3.0、 $\text{ZrO}_2$  が2.2～3.0、で構成されるガラスフリット60～95wt%と、チタン酸塩5～40wt%と、を有することを特徴とする多層配線基板用セラミック組成物。

【請求項2】前記チタン酸塩が、 $\text{SrTiO}_3$  及び/又は $\text{CaTiO}_3$  からなることを特徴とする請求項1に記載の多層配線基板用セラミック組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は導体、抵抗体等の電子回路を多層に形成する多層配線基板に良好な多層配線基板用セラミック組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、電子回路を多層に形成した多層配線基板が各種電気機器に使用されている。多層配線用のセラミック基板の製造には次の2種類の方法が採用されている。第1の方法は多層配線用に調整された多層配線基板用セラミック組成物を焼成したセラミック基板上に回路、絶縁層を交互に印刷し、これを焼成することによって製造する方法であり、第2の方法は未焼成のセラミック基板に回路を印刷し、互いに回路が接触しないようにこれを積層し、プレスした後、焼成して製造する方法である。第1の方法のものは、回路の影響によってその上に形成する絶縁層に凹凸が生じ、それは上層ほど大きくなる。この凹凸が大きくなると、この上に次の回路を印刷することは難しくなり、通常10層前後が限度とされている。これに対し、第2の方法のものは、回路の印刷は常に平面に近い状態の基板に対して行うために、積層数の多いものを製造することができ、高密度の集積回路の形成が行える。この第2の方法の多層配線用に使用される多層配線基板用セラミック組成物としては、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末と15wt%以下のガラス粉末を無機バインダーで固定したものや、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  - $\text{SiO}_2$  系に鉛化合物やホウ素化合物を混入させ低温で焼成したものが開発されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら上記従来の構成では、第2の方法の $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末と15wt%以下のガラス粉末を無機バインダーで固定したものは、焼成温度が1450～1600℃と極めて高く作業性、生産性に欠けるという問題点があった。また、回路を構成する材料もこの焼成温度で劣化しない $\text{Mo}$ 、 $\text{W}$ 等の高価なものを使用しなければならずコスト高になり、また、還元雰囲気下で焼成しなければならず材料の選択性や量産性に欠けるという問題点があった。一方、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  - $\text{SiO}_2$ 系に鉛化合物やホウ素化合物を10wt%以上

2

混入させ低温で焼成したものは、温度変化に対する静電容量の変化率（以下、TCCと記す）が大きく信頼性に欠けるという問題点があった。

【0004】本発明は上記従来の問題点を解決するもので、750～950℃の極めて低い温度で焼成でき、 $\text{Au}$ 、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Ag-Pd}$ 、 $\text{Cu}$ 等のペーストを内部電極として使用することが可能で、しかも体積固有抵抗率、誘電率、誘電正接、絶縁破壊強度、曲げ強度等多層配線用の基板としての諸特性を十分に充たし、更にTCCが±0ppm/℃～±100ppm/℃と調整可能な多層配線基板用セラミック組成物を提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】この目的を達成するために本発明の請求項1に記載の多層配線基板用セラミック組成物は、成分組成が重量%で、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  が40～50、 $\text{SiO}_2$  が25～30、 $\text{PbO}$ が7～9、 $\text{TiO}_2$  が5～15、 $\text{CaO}$ と $\text{MgO}$ の混合物が4.4～5.3、 $\text{B}_2\text{O}_3$  が2.5～3.0、 $\text{ZrO}_2$  が2.2～3.0、で構成されるガラスフリット60～95wt%と、チタン酸塩5～40wt%と、を有する構成を備えている。

【0006】請求項2に記載の多層配線基板用セラミック組成物は、請求項1において、前記チタン酸塩が、 $\text{SrTiO}_3$  及び/又は $\text{CaTiO}_3$  からなる構成を備えている。

【0007】ここで、ガラスフリットはその含有率が60wt%未満では焼成温度が高くなりすぎ、一方、95wt%を超えると、焼成体の曲げ強度、及び耐湿性が低下するのでいずれも好ましくない。また、TCCの調整も困難になるので好ましくない。ガラスフリットの構成成分である $\text{SiO}_2$  はその含有量が25wt%未満では軟化温度が低くなり焼成時に大きな変形を生じ易く、30wt%を超えると焼成温度が高くなり過ぎるのでいずれも好ましくない。 $\text{PbO}$ はガラスの溶解性を向上させるために、7wt%以上添加されるのが望ましい。但し、添加量が9wt%を超えると、ガラスの軟化温度が低くなる傾向が顕著になり焼成時に大きな変形を生じやすくなるので好ましくない。 $\text{CaO}$ と $\text{MgO}$ の混合物はガラスフリット製造時の溶融性の向上及びガラスの熱膨張係数を調整する目的で添加される。添加量が4.4wt%より少ないと溶融性が向上せず、フリット製造時に失透を生じやすい傾向がある。また、添加量が5.3wt%より多いと、熱膨張係数が大きくなり過ぎる傾向があるので、いずれも好ましくない。 $\text{CaO}$ と $\text{MgO}$ の混合は、 $\text{CaO}$ 80～95wt%、 $\text{MgO}$  5～20wt%が望ましい。 $\text{CaO}$ の一部を $\text{MgO}$ で置換すると、高温でのガラスの粘性を高め、失透しにくくなり、また、熱膨張係数も小さくなるので、耐熱性を向上させるので好ましい。

【0008】 $\text{MgO}$ が5wt%以下では、その効果は小さ

く、又、20wt%以上では、化学的安定性や、耐熱性が悪化する傾向が認められる。 $B_2O_3$  はフラックスであり、添加量が2.5wt%未満では、焼成温度が高くなり過ぎ、3.0wt%を越えるとガラスの化学的安定性を低下させる傾向があるので、いずれも好ましくない。 $Al_2O_3$  はセラミックの機械的強度を向上させる目的で添加されるもので、40wt%以上添加されるのが望ましい。但し、添加量が50wt%を越えると焼成温度が高くなり過ぎるので好ましくない。

【0009】 $TiO_2$  はガラスの溶融性や化学的安定性を向上させるために5wt%以上の添加が望ましい。但し、添加量が15wt%を越えるとガラスの軟化温度が高くなり、焼成温度が高くなり過ぎるので好ましくない。 $ZrO_2$  はガラスの化学的安定性を向上させるために2.2wt%以上の添加が望ましい。但し、添加量が3.0wt%を越えるとガラスフリット製造時の溶融性を低下させるので好ましくない。チタン酸塩は、ガラスフリットのTCCを調整する目的で添加し、5wt%未満では、その効果は小さく、又、40wt%より多いと、焼成温度が高くなり過ぎるので好ましくない。

#### 【0010】

【作用】この構成によって、 $Al_2O_3$  の添加量が少なくかつガラスフリットと反応性の高いチタン酸塩を用いたことにより焼成温度を著しく低下させることができる。また、焼成温度が低いので厚膜技術で広く使用されているAu、Ag、Ag-Pd、Cu等のペーストを内部電極として使用することができ、更にその焼成体の曲げ強度等の機械的強度を向上させることができる。また、本組成比にすることにより熱伝導率に優れ、小さい誘電率、大きい絶縁抵抗等の電気的特性を高くするとともに耐湿性を向上させることができる。特に、正のTCC特性を持つガラスフリットと負のTCC特性を持つチタン酸塩の焼成反応によりTCCの調整を容易にするこ

とができる。

#### 【0011】

【実施例】以下本発明の一実施例について説明する。

【0012】(実施例1) ガラスフリットの作製は、(表1)に示すように重量%で、 $SiO_2$  が27、 $PbO$  が8、 $TiO_2$  が10、 $CaO$  と  $MgO$  の混合物 ( $CaO:MgO=90:10$ ) が5.0、 $B_2O_3$  が2.5、 $ZrO_2$  が2.5の組成になるように、常法に従い各原料を調合し、1400~1500℃の温度にて攪拌しながら溶融し、溶融後、水砕又はフレック状とし、これに $Al_2O_3$  を45wt%添加して行った。次に、このガラスフリットと、チタン酸塩として $SrTiO_3$  とがそれぞれ90wt%、10wt%になるように秤量し、ボールミルにて粉砕混合し本実施例の多層配線基板用セラミック組成物を得た。この粉砕混合した組成物に、バインダーを10wt%添加し造粒、成形後、900℃にて15分間焼成した。この焼成体の相対密度を測定したところ、99.98%であった。次いで、直径30mm、厚み0.35mmに加工後、Ag電極を焼き付け、TCCを測定したところ、-25℃~+85℃にて $\pm 0 ppm/^\circ C$ であった。そこで、この粉砕混合した組成物に種々のバインダーや可塑剤、溶剤を添加、混練して粘度10ps~30psのペーストを作製した。このペーストを常法のドクターブレード法により、厚み0.03mmのグリーンシートを作製した。このグリーンシートを15枚重ね、その後、35℃にて約50トンの圧力にて熱圧着させ、900℃にて15分間焼成した。次いで、焼成したシートの各種特性を測定した。その結果を(表1)に示した。尚、TCC (-25℃~+85℃)  $\pm 0 ppm/^\circ C$ であった。

#### 【0013】

#### 【表1】

組 成 ・ 特 性	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
ガラスフリット (wt%)	90	94	70	60
チタン酸塩 (wt%)				
$\text{SrTiO}_3$	10	6		
$\text{CaTiO}_3$			30	40
ガラスフリット組成 (wt%)				
$\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	45	41	50	42
$\cdot \text{SiO}_2$	27	25	26	30
$\cdot \text{PbO}$	8	9	7	9
$\cdot \text{TiO}_2$	10	15	7	8
$\cdot \text{CaO} + \text{MgO}$	5.0	5.2	4.4	5.0
$\cdot \text{B}_2\text{O}_3$	2.5	2.6	2.6	3.0
$\cdot \text{ZrO}_2$	2.5	2.2	3.0	3.0
体積固有抵抗率 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	$< 10^{14} \sim 10^{16}$	$< 10^{14} \sim 10^{16}$	$< 10^{14} \sim 10^{16}$	$< 10^{14} \sim 10^{16}$
誘電率	9.5	9.0	10.0	11.0
誘電正接	$\leq 5 \times 10^{-4}$	$\leq 5 \times 10^{-4}$	$\leq 5 \times 10^{-4}$	$\leq 5 \times 10^{-4}$
絶縁破壊強度 (KV/cm)	750~900	750~900	750~900	750~900
曲げ強度 ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )	2000~2500	2000~2500	2000~2500	2000~2500
TCC (ppm/°C)	0	+50	-20	-30
焼成温度 (°C)	900	800	870	920
総 合 特 性	○	○	○	○

【0014】(比較例1, 2)実施例1で得たガラスフリットを用い、(表2)に示すようにガラスフリットと $\text{SrTiO}_3$ との組成比を58:42(比較例1)及び99:1(比較例2)とした他は実施例1と同様にしてグリーンシートを作製し、その特性を測定した。その結\*

\*果を(表2)に示した。尚、TCCは各々-200, +150ppm/°C以上で実用性に欠けるということがわかった。

【0015】

【表2】

組 成 ・ 特 性	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
ガラスフリット (wt%)	58	99	90	90
チタン酸塩 (wt%)				
$\text{SrTiO}_3$	42	1	10	10
$\text{CaTiO}_3$				
ガラスフリット組成 (wt%)				
$\text{Al}_2\text{O}_3$	41	41	52	38
$\text{SiO}_2$	25	25	23	30.5
$\text{PbO}$	9	9	11	5.5
$\text{TiO}_2$	15	15	4.5	15.5
$\text{CaO}+\text{MgO}$	5.2	5.2	3.5	5.5
$\text{B}_2\text{O}_3$	2.6	2.6	2.0	3.2
$\text{ZrO}_2$	2.2	2.2	4.0	1.8
体積固有抵抗率 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	$< 10^{12}$	$< 10^{14}$	$< 10^{14}$	$< 10^{14}$
誘電率	11	8.0	8.5	8.8
誘電正接	$\leq 4 \times 10^{-4}$	$\leq 5 \times 10^{-4}$	$\leq 5 \times 10^{-4}$	$\leq 5 \times 10^{-4}$
絶縁破壊強度 (KV/cm)	600~700	750~900	600~700	600~650
曲げ強度 ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )	1000~1500	1500~2000	1500~2000	1000~1500
TCC (ppm/°C)	-200	+150	+130	+110
焼成温度 (°C)	1000	900	1000	980
総 合 特 性	×	×	×	×

【0016】(実施例2)(表1)に示す組成の原料を用い実施例1と同様にしてガラスフリットとし、このガラスフリットと、 $\text{SrTiO}_3$ を(表1)に示すように各々94wt%、6wt%になるように秤量し、実施例1と同様にしてボールミルにて粉砕混合し、同様にしてグリーンシートの焼成体を得た。この場合の焼成温度は800℃であった。焼成したシートの各種特性を測定し、その結果を(表1)に示した。体積固有抵抗率、誘電率、誘電正接、絶縁破壊強度、曲げ強度等は、実施例1と大略同等の値を得た。TCCは、+50ppm/℃であった。

【0017】(実施例3)(表1)に示す組成の原料を用い実施例1と同様にしてガラスフリットを得、このガラスフリットと、 $\text{CaTiO}_3$ を(表1)に示すように各々70wt%、30wt%となるように秤量し、実施例1と同様にしてグリーンシート焼成体を得た。次いで、この焼成体の特性を測定し、その結果を(表1)に示した。尚、焼成温度は870℃で行った。体積固有抵抗率、誘電率、誘電正接、絶縁破壊強度、曲げ強度等は、\*50

\*実施例1と大略同等の値を得た。TCCは、-20ppm/℃であった。

【0018】(実施例4)(表1)に示す組成の原料を用い実施例1と同様にしてガラスフリットを得、このガラスフリットと、 $\text{CaTiO}_3$ を(表1)に示すように各々60wt%、40wt%秤量し、実施例1と同様にして焼成温度が920℃にてグリーンシートの焼成体を得た。次いで、その特性を測定しその結果を(表1)に示した。体積固有抵抗率、誘電率、誘電正接、絶縁破壊強度、曲げ強度等は、実施例1と大略同等の値を得た。また、TCCは-30ppm/℃であった。さらに、Au、Ag-Pd、Cu等のペーストを内部電極として、積層した焼成体についてもその特性を測定したところ同様の結果を得た。

【0019】(比較例3、4)(表2)に示す原料を用い実施例1と同様にして各ガラスフリットを得、これらのガラスフリットと $\text{SrTiO}_3$ の混合比を(表2)に示すように変えた他は実施例1と同様にしてグリーンシートを得、その特性を測定した。その結果を(表2)に

示す。

【0020】この(表1)、(表2)から明らかなように、本実施例による多層配線基板用セラミック組成物は、従来の組成物と比較して極めて低い温度で焼成が可能であり、かつ、機械的特性や電気的特性に優れTCCの調整も容易であることがわかった。

【0021】

【発明の効果】以上のように本発明は、極めて低い温度、すなわち、750～950℃の低温で焼成でき、か

つ、Au, Ag, Ag-Pd, Cu等のペーストを内部電極として使用することが可能な上に、焼成体の各種要求特性、すなわち、体積固有抵抗率、誘電率、誘電正接、絶縁破壊強度、曲げ強度等、導体、抵抗体等の電子回路を多層に形成する多層配線基板としての良好なセラミック基板の特性を満足し、さらに、TCCも $\pm 0 \text{ ppm}/^\circ\text{C} \sim \pm 100 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ と調整が容易な極めて低原価で量産性に優れた多層配線基板用セラミック組成物を実現できるものである。

---

フロントページの続き

(72)発明者 渡辺 浩一

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内